Über

Carbonylsalicylamid.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

vorgelegt

von

Alfred Bogisch

aus Feuerbach.

Stuttgart 1889.

Hofbuchdruckerei Carl Liebich.

Über

Carbonylsalicylamid.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

vorgelegt

von

Alfred Bogisch

aus Feuerbach.

Stuttgart 1889.

Hofbuchdruckerei Carl Liebich.

Referent: Dr. Töhl.

HERRN FABRIKANT J. HAUFF

AUS HOCHACHTUNG

GEWIDMET

VOM VERFASSER.

Nachstehende Arbeit wurde im Laboratorium der chem. Fabrik *J. Hauff* in Feuerbach, Frühjahr-Sommer 1889 ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem früheren hochverehrten Lehrer Herrn Direktor Dr. *von Marx*, Vorstand des analyt. Laboratoriums der kgl. techn. Hochschule zu Stuttgart, für die meinen Studien gewidmete Aufmerksamkeit und Unterstützung meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Einleitung.

Bekanntlich sind die Orthoverbindungen der aromatischen Reihe besonders ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit welcher sie inneren Condensationen unter Austritt meist von Wasser, oder anderer ihm äquivalenter Verbindungen unterliegen können. Insbesondere sind es die Amidoverbindungen, bei welchen Condensationen fast stets gelingen.

Ist eine Orthoverbindung an sich zur Condensation nicht geneigt, auch wenn die beteiligten Glieder die Elemente des Wassers enthalten, so kann oft die Verdichtung herbeigeführt werden durch die Einführung einer weiteren Gruppe in eine der Seitenketten als vermittelndes Glied.

So kann z. B. o-Amidophenol ein Condensationsprodukt an sich nicht liefern; als Oxyphenylurethan bildet es aber das Oxycarbanil unter Abspaltung von Weingeist. Orthoamidobenzaldehyd gibt erst als Orthoamidozimmtsäure das Condensationsprodukt Carbostyril, und der Salicylaldehyd geht durch die Condensation mit Essigsäure in das Cumarin über.

Die Salicylsäure ist an sich schon fähig ein Condensationsprodukt zu bilden, indem bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid Wasser entzogen und das lactidartige Anhydrid Salicylid gebildet wird; sie tritt damit in Analogie

mit den Oxysäuren der Fettreihe. Durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid entstehen ebenfalls anhydridische Verbindungen und die Einwirkung von Chloral auf Salicylsäure liefert den Salicylsäuretrichloräthylidenester.

Durch Einführung weiterer Glieder, sowohl in die Hydroxyl als Carboxylgruppe lässt sich die Zahl der Anhydroverbindungen der Salicylsäure sehr wahrscheinlich vermehren, namentlich wenn man gleich von vorn herein solche Glieder ins Auge fasst, welche eine Vereinigung begünstigen können. Besonders scheint hierfür geeignet die Substitution in der Hydroxylgruppe, durch welche man in den Stand gesetzt ist, neben dem gänzlichen Verwischen der Phenolnatur, solche Klassen von Verbindungen herzustellen, von denen innere Anhydridbildungen schon bekannt sind, und die dann Analogieschlüsse auf gleiche Reaktionsfähigkeit gestatten, in ähnlicher Weise wie *Lellmann*[1]) im Verein mit *Stickel* die allgemeine Anwendbarkeit der *Hübner*'schen Reaktion der Orthodiamidoverbindungen auch für solche Amidoderivate vorausgesehen und nachgewiesen hat, bei denen das eine Amid im Kern, das andere in der Orthoseitenkette sich befindet.

Es ist nun eine ziemlich allgemeine Reaktion der Orthodicarbonsäuren, auch gewisser Dicarbonsäuren der Fettreihe, dass sie leicht Imidanhydride bilden können; so liefert z. B. Phtalsäure das Phtalimid, Bernsteinsäure das Succinimid etc., und es ist nicht unmöglich, dass diese Reaktion von allgemeinerer Giltigkeit bei aromatischen Verbindungen ist, welche überhaupt zwei Carboxylgruppen in Orthostellung enthalten, gleichviel ob dieselben direkt an Kernkohlenstoff gelagert sind

---

[1]) Ber. XIX, 1604.

oder nicht. Von der Salicylsäure ausgehend kann man durch Substitution des Hydroxylwasserstoffs leicht zu solchen Verbindungen gelangen; und so ist denn auch schon die von *Rössing* [1]) durch Oxydation der o-Aldehydophenoxyessigsäure zuerst dargestellte Salicyloxyessigsäure[2]), welche ich auch leicht und mit guter Ausbeute erhielt aus basisch-salicylsaurem Natrium und monochloressigsaurem Natrium, zur Imidanhydridbildung fähig, welche bei der Destillation des Ammonsalzes eintritt. Noch weit leichter indess gelingt die Verkettung der Seitenglieder zu einem geschlossenen Ring bei der Carboxylsalicylsäure. Die entstehende neue Verbindung soll der Gegenstand folgender Untersuchung sein. Bevor ich jedoch dazu übergehe, mögen einige Vorversuche, welche in naher Beziehung zu dieser Arbeit stehen, nicht unerwähnt bleiben.

---

[1]) Ber. XVII, 2995.

[2]) Über einige Derivate derselben werde ich später berichten.

Hentschel[1]) zeigte, dass durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in eine verdünnte wässerige Lösung von Phenolnatrium leicht und vollständig kohlensaurer Diphenylester, und durch Zusammenbringen von chlorkohlensauren Alkylestern mit wässerigem Phenolnatrium die gemischten Phenylkohlensäurealkylester erhalten werden können, ohne dass das Phenolalkali zersetzend auf die Chlorkohlensäureester, resp. die gebildeten Produkte einwirkt.

Es lag nun nahe, diese Reaktion auch auf Abkömmlinge der Phenole und zwar auf deren Carbonsäuren anzuwenden, um zu den entsprechenden Kohlensäureestern zu gelangen.

Zu diesem Ende versuchte ich, Chlorkohlensäureäthylester einwirken zu lassen auf eine Lösung von basisch-salicylsaurem Natrium. Beim Zusammenbringen beider löste sich der Ester schnell auf, indem die alkalische Lösung in eine fast neutrale überging; der Geruch nach Chlorkohlensäureester war aber nicht vollständig verschwunden und bei einigem Stehen zeigten sich schon die Symptome der eingetretenen Zersetzung durch Entwicklung von Kohlensäure, welche sich auf Zusatz von Salzsäure noch vermehrte. Die erhaltene Säure zeigte wohl einen um 10—15° niedrigeren Schmelzpunkt, sie erwies sich aber als Salicylsäure, die durch eine geringe Menge eines öligen Körpers verunreinigt war, welcher vielleicht aus der erwarteten Verbindung Carboxäthylsalicylsäure bestand. Es

[1]) J. pr. Ch. N. F. 27, 39—45.

gelang, selbst mit Anwendung von Eiskälte nicht, die Ausbeute irgend wie zu vermehren; die jedenfalls sich bildende Verbindung zersetzt sich im Moment des Entstehens durch die Einwirkung des Alkali's wieder in Salicylsäure und Alkohol.

Nicht viel besser gelang es mir, aus dem Natriumsalz des Salicylsäureäthylesters den Carboxäthylsalicylsäureäthylester zu erhalten. Dasselbe lieferte, in wässriger Lösung mit Chlorkohlensäureäthylester zusammengebracht, nur zum Teil das erwartete Produkt. Das sich ausscheidende Öl wurde nach dem Trocknen der Destillation unterworfen, wobei zunächst unveränderter Chlorkohlensäureäthylester, dann etwas Kohlensäurediäthylester und schliesslich ziemlich viel Salicylsäureäthylester überging. Von 225° stieg der Thermometer fortwährend, ohne irgend welche Constanz zeigen zu wollen, bis über 300°. Das zuletzt Übergehende enthielt bedeutend viel unverseifbare Anteile; der gebildete Ester scheint also bei der Destillation einer erheblichen Zersetzung zu unterliegen. Dass sich der Carboxäthylsalicylsäureäthylester wirklich gebildet hat, wenn auch in geringerer Menge, beweist das Einwirkungsprodukt von Ammoniak. Lässt man den undestillierten Ester mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak in der Kälte stehen, so löst sich derselbe, aber erst nach Wochen, auf und liefert, neben viel Salicylamid, das später zu beschreibende Carbaminsalicylamid.

Die beiden vorerwähnten Versuche lassen schliessen, dass wohl eine Einwirkung des Chlorkohlensäureesters auf basisch-salicylsaures Natrium, insbesondere auf Natriumsalicylsäureäthylester im Sinne der *Hentschel*'schen Reaktion statt hat, dass aber die entstehenden gemischten Ester die Beständigkeit der Phenylalkylester gegen Alkalien nicht haben; so dass

sich bei der Salicylsäure der Ester im Moment des Entstehens fast vollständig, bei dem Salicylsäureester zum grösseren Teile durch die Einwirkung des Alkali's in die Componenten zerlegt.

Um über die Existenzfähigkeit der Carboxäthylsalicylsäure Aufschluss zu erhalten, wurde noch ein weiterer Versuch, nach Analogie der Bildung von Acetylosalicylsäure aus salicylsaurem Natrium und Acetylchlorid, unternommen, durch Einwirkenlassen von neutralem salicylsaurem Natrium auf Chlorkohlensäureester.

20 gr trocknes salicylsaures Natrium wurden mit 13,5 gr Chlorkohlensäureäthylester erwärmt. Bei 60° schon beginnt die Reaktion, welche in der ersten Phase bald beendet ist. Vorgeschlagene Barytlösung lieferte 9 gr kohlensauren Baryt, welche 5 gr Chlorkohlensäureester entsprechen. Beim Erhitzen bis auf 130° und Überleiten eines indifferenten Gases wurde eine Flüssigkeit als Destillat erhalten, welche zum Teil aus kohlensaurem Diäthylester bestand. Die nach Abzug des gebildeten Chlornatriums restierenden 20,8 gr Rückstandöl enthielten etwas salicylsauren Äthylester, welcher entstanden gedacht werden kann durch die Einwirkung von Äthylchlorid (gebildet durch partielle Zerlegung des Chlorkohlensäureesters) auf salicylsaures Natrium; der grösste Teil war jedenfalls die Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}OCOOC_2H_5\\COOH\end{matrix}$; denn dafür spricht ihr Verhalten gegen kohlensaure Alkalien, aus deren Lösung Säuren sie wieder als Öl ausscheiden, und ihr Verhalten gegen fixe Alkalien, durch welche sie sofort in Salicylsäure zurückverwandelt wird, sowie auch die Zersetzungsprodukte beim Erhitzen. Das bei 130° schon beobachtete $CO(OC_2H_5)_2$ tritt bei weiterem Erhitzen in grösserer Menge auf; die zurück-

bleibende Masse ist aber nach allen ihren Eigenschaften anzusprechen als die *Gerhardt*'sche Salicylosalicylsäure[1]), welche sich ganz analog bildet beim Erhitzen von Acetylosalicylsäure[2]). Bei der trocknen Destillation habe ich, neben andern Produkten, auch das Diphenylenketonoxyd in schönen Krystallen erhalten. Die Einwirkung von wässrigem Ammoniak lieferte, neben Salicylamid, in nicht geringer Menge das Carbaminsalicylamid, dessen Entstehung auf die Anwesenheit von Salicyläthylester schliessen lässt; weiter aber bildete sich eine stickstoffhaltige Säure, die, wahrscheinlich wegen ihrer Unbeständigkeit gegen Ammoniak, in so geringer Menge erhalten wurde, dass eine Reindarstellung nicht möglich war; sie ist jedenfalls als Carbaminsalicylsäure anzusehen. Aus Wasser umkrystallisiert konnte das Säuregemisch auf einen Schmelzpunkt zwischen 130° und 140° gebracht werden; eine Silberbestimmung liess auf ein Gemenge von etwa gleichen Teilen Salicylsäure und Carbaminsalicylsäure schliessen.

Die Carboxäthylsalicylsäure lässt sich noch einfacher erhalten durch Behandeln einer wässrigen Lösung von neutralem salicylsaurem Natrium mit Chlorkohlensäureester auf dem Wasserbade. Das zuerst als Chlorkohlensäureester auf dem Boden des Kolbens liegende Öl vermehrt sich zusehends und nach kurzer Zeit ist der Geruch nach dem Chlorkohlensäureester vollständig verschwunden; das Öl besteht nun aus der Carboxäthylsalicylsäure, welche dieselben Eigenschaften hat wie die aus trocknem salicylsaurem Natrium erhaltene.

Ganz anders und fast quantitativ gelingt die *Hentschel*'-

---

[1]) Annalen 87. 159.

[2]) ibid. 150, 13.

sche Reaktion bei Anwendung von Natriumsalicylamid, das, wahrscheinlich durch die innere neutralisierende Wirkung der Amidgruppe, sich in seiner Reaktionsfähigkeit den Phenolen viel enger anzuschliessen scheint als die Phenolcarbonsäuren selbst; denn so viel ich schon beobachtet habe, werden viele Phenolreaktionen bei Salicylamid möglich, welche mit der Salicylsäure nicht oder nur schwer gelingen.

Das Einwirkungsprodukt von Chlorkohlensäureester auf Salicylamid[1]) bildet auch das Material zu der eingangs erwähnten neuen Verbindung.

---

[1]) Eine einfache Methode zur Darstellung grösserer Mengen von Salicylamid für Laboratorien, in denen Druckgefässe nicht zur Verfügung stehen, besteht darin, dass man zu dem Ester concentriertes Ammoniak in etwa 5fachem Volumen gibt und darein unter Umschütteln das Äquivalent Natronlauge giesst. Der sich ausscheidende Krystallbrei von Natriumsalicylsäureester hat sich nach 2 Tagen vollständig gelöst zu Natriumsalicylamid. Das Amid erhält man dann in quantitativer Ausbeute durch Abdampfen der ammoniakalischen Flüssigkeit, nachdem das Äquivalent Chlorammonium zugesetzt worden. Es lassen sich leicht 500 gr Äthylester auf einmal einarbeiten.

Salicylamid und Chlorkohlensäure-äthylester.

Carboxäthylsalicylamid.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OCOOC_2H_5 \\ CONH_2 \end{matrix}.$$

Wird in die auf 1 l verdünnte, gut gekühlte Lösung von 50 gr Salicylamid in der äquivalenten Menge Natronlauge die entsprechende Menge Chlorkohlensäureäthylester eingetragen, so löst sich letzterer im ersten Moment vollständig auf; bald aber trübt sich die Flüssigkeit unter Wärmeentwicklung, indem sich ein Öl auszuscheiden beginnt. Das Ende der Reaktion, welche am besten bei Eiskühlung vollendet wird, erkennt man sowohl am Verschwinden des Geruches nach Chlorkohlensäureester, als auch an dem Eintreten einer vollständig neutralen Lösung.

Das ausgeschiedene Öl bildet das Carboxäthylsalicylamid, das zum Zwecke weiterer Verwendung mit Äther aufgenommen und mit Chlorcalcium entwässert wird.

Da das Carboxäthylsalicylamid beim Erhitzen die weiter unten beschriebene Zersetzung erleidet, so konnte an eine Reindarstellung durch Destillation nicht gedacht werden.

Warme Natronlauge zerlegt diesen gemischten Kohlensäureester wieder in Salicylamid, Kohlensäure und Weingeist.

Zu weiterer Orientierung in Bezug auf die Natur der Verbindung wurde die Einwirkung von Ammoniak versucht. Wässriges Ammoniak lieferte auch nach kurzer Zeit das

Carbaminsalicylamid.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OCONH_2 \\ CONH_2 \end{matrix}.$$

Dasselbe wird erhalten beim Abdunsten des überschüssigen Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur. Aus Weingeist umkrystallisiert, stellt das Carbaminsalicylamid feine weiche Nadeln dar.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2937 gr gaben 42,5 ccm N bei 27° und 740 mm.

Gefunden	Berechnet für $C_8H_8N_2O_3$
N = 15,52 %	N = 15,55 %.

Das Carbaminsalicylamid ist in Wasser sehr schwer löslich, leicht löslich in Weingeist und Äther. Mit Eisenchlorid findet keine Reaktion statt.

Bei längerem Erhitzen mit Wasser, schneller mit Alkalien zerlegt sich das Carbaminsalicylamid wieder in Salicylamid, resp. Salicylsäure, Kohlensäure und Ammoniak.

Bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert der Körper in langen Nadeln; stärker erhitzt, findet bei 186° eine leichte Sinterung statt, dann aber wird plötzlich, unter explosionsartigem Emporschleudern der Masse, Ammoniak frei und es entsteht eine neue Verbindung, welche nach der Menge des durch Einleiten in Normalsäure gefundenen Ammoniaks gebildet gedacht werden muss durch Condensation der Seiten-

glieder unter Austritt von 1 Molekel Ammoniak aus 1 Molekel Carbaminsalicylamid.

Die Reaktion geht quantitativ vor sich, und liefert das

Carbonylsalicylamid.

$$C_6H_4<\begin{matrix}OCONH_2\\CONH_2\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}OCO\\C(NH)\end{matrix}>O + NH_3.$$

Leichter und einfacher kann das Carbonylsalicylamid gewonnen werden aus dem zuerst erhaltenen Carboxäthylsalicylamid, welches schon beim Kochen mit Wasser, schneller und quantitativ beim Erhitzen für sich auf 100° unter Abspaltung von Weingeist in das Imidanhydrid übergeht.

Um zu einer quantitativen Ausbeute zu gelangen, ist es absolut erforderlich, die schon oben beim Carboxäthylsalicylamid angeführten Cautelen zu beobachten. Findet die Einwirkung von Chlorkohlensäureester in concentrierterer oder warmer Lösung statt, so treten schon durch die Einwirkung des Alkali's bedeutende Verluste ein, und wird ferner die Entwässerung der ätherischen Lösung nicht vorgenommen, so zersetzt sich das gebildete Carbonylsalicylamid durch das Wasser wieder zu Salicylamid. Merkwürdig bleibt aber doch der Umstand, dass es mir mehreremal nicht gelingen wollte, trotz Einhaltung der gleichen Bedingungen, das Carboxäthylsalicylamid bei 100° zu zersetzen; es war zur völligen Zerlegung desselben eine Temperatur bis zu 160° notwendig, während in den meisten Fällen die Zersetzung bei 100° plötzlich durch die ganze Masse eintrat. Ein Wasser-, Alkali- oder Säurezusatz begünstigte keineswegs, wie es etwa bei

dem *Curtius*'schen[1]) Glycocollimidanhydrid der Fall ist, die Zerlegung in obigem Sinne. Man wäre nach dieser Erscheinung fast versucht, verschiedene Constitutionen des Einwirkungsproduktes von Chlorkohlensäureester auf Natriumsalicylamid anzunehmen.

Das Carbonylsalicylamid, wie es auf die eine oder andere Weise gewonnen wird, krystallisiert aus Eisessig, in dem es in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich ist, direkt rein in grossen weissen rhombischen Blättchen; es ist in heissem Wasser sehr schwer löslich, unlöslich in kaltem; leichter löslich in heissem Weingeist, fast gar nicht in kaltem. Es schmilzt bei 224° (corr. 229,9°); höher erhitzt siedet es bei ungefähr 320° (uncorr.) fast ohne Zersetzung.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,3377 gr gaben 26,5 ccm N bei 20° und 745 mm.

0,4051 gr gaben 0,1139 gr H_2O und 0,874 gr CO_2.

Gefunden	Berechnet für $C_8H_5NO_3$
C = 58,83 %	C = 58,9 %
H = 3,124 %	H = 3,07 %
N = 8,76 %	N = 8,6 %.

Das Carbonylsalicylamid ist nach seiner Entstehung und seinen Eigenschaften in die Klasse der Imidanhydride aromatischer o-Dicarbonsäuren zu rechnen, und schliesst sich eng an das Phtalimid an, mit dem es die gleiche Reaktionsfähigkeit gemein hat. Gegen Alkalien ist es, wie dieses, sehr wenig beständig; schon beim Stehen mit Kali oder Ammoniak, schnell und vollständig, ohne Nebenreaktion, beim Erhitzen

---

[1]) Ber. XVI, 755.

mit wässrigem Ammoniak auf 100° geht es unter Verlust der Carbonylgruppe in Salicylamid wieder über; auch bei längerem Kochen mit Wasser vollzieht sich die Zersetzung in gleichem Sinne. Gegen Mineralsäuren ist es sehr beständig; mit concentrierter Salzsäure kann es tagelang gekocht werden, ohne dass eine Zersetzung wahrnehmbar wäre; selbst beim Erhitzen mit Salzsäure auf 120° lässt sich nur spurenweise Salicylsäure nachweisen.

Während Phtalimid durch Zinn und Salzsäure ein Reduktionsprodukt liefert, ist jedoch das Carbonylsalicylamid, der Einwirkung dieses Reduktionsmittels ausgesetzt, der Reduktion nicht fähig.

Mit Eisenchlorid erhält man naturgemäss keine Phenolreaktion mehr, da das Hydroxylwasserstoffatom substituiert ist.

Wie das Phtalimid, ist das Carbonylsalicylamid nicht basischer, sondern saurer Natur; es verbindet sich daher leicht mit Alkalien zu Salzen, mit denen die Salze der Schwermetalle Niederschläge erzeugen. Das Silbersalz, welches hergestellt wurde durch Eintragen von fein gepulverter Substanz in reines Ammoniak, bis keine Lösung mehr erfolgte, Abfiltrieren und Fällen mit Silbernitrat, stellt einen käsigen Niederschlag dar. Die Silberbestimmung ergab 40,09% Ag; die Formel $C_8H_4NO_3$. Ag verlangt 40,0% Ag.

Das Kaliumsalz wird leicht als krystallinische Ausscheidung erhalten, wenn man zu einer concentrierten heissen Lösung von Carbonylsalicylamid in 94° Weingeist das Äquivalent 25%iges weingeistiges Kali gibt. Durch starkes Abnutschen, Abpressen, Trocknen bei 100° und schliesslich im Exsiccator erhält man dasselbe als ein weisses Pulver. Durch die Einwirkung von Kohlensäure wird es langsam zersetzt.

Merkwürdig stimmt auch das Carbonylsalicylamid mit dem Phtalimid darin überein, dass bei Anwendung des Ag-Salzes die zu erwartenden Substitutionsprodukte meistens nicht erhalten werden; so war es mir nicht möglich, aus dem Silbersalz und Äthyljodid das Äthylderivat zu bilden, genau dasselbe, was *Landsberg*[1]) beim Phtalimidsilber fand. Hingegen gelingt die Substitution quantitativ bei der Anwendung des trocknen Kaliumsalzes.

Zur Darstellung des Kaliumsalzes in grösserer Menge werden 10 gr Carbonylsalicylamid in 140 ccm 94° Weingeist kochend gelöst und sofort 14 ccm einer 25 %igen weingeistigen Kalilösung zugesetzt. Die Ausscheidung des Salzes beginnt sofort, und nach dem Erkalten ist die Flüssigkeit zu einer steifen Masse erstarrt. Dieselbe wird abgenutscht, mit etwas Weingeist gewaschen, stark gepresst und zunächt bei 100° unter Verreiben, dann im Kalkexsiccator getrocknet. Man erhält so aus 10 gr Imid das gleiche Gewicht Kaliumsalz. Bei Anwendung eines schwächeren Weingeistes erhält man bedeutend geringere Ausbeute, da das Salz in Wasser sehr leicht löslich ist, im Gegensatz zu dem Kaliumsalz des Phtalimids.

Im folgenden sollen mehrere Derivate des Carbonylsalicylamids und Zersetzungsprodukte derselben beschrieben werden, welche einen Schluss auf die Constitution der Verbindung gestatten, resp. die, der formellen Bezeichnung der einzelnen Verbindungen zu Grunde gelegte bestätigen dürften.

---

[1]) Annal. 215, 181.

Substitution des vertretbaren Wasserstoffs.

Aethylcarbonylsalicylamid.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OCO \\ | \\ CO{:}N.C_2H_5 \end{matrix}.$$

Wenn man eine Lösung von Carbonylsalicylamidkalium mit Äthyljodid erwärmt, so zersetzt sich nur das Carbonylsalicylamid; das Äthyljodid ist ohne Einwirkung; reagiert man dagegen mit trocknem Kaliumsalz, so erhält man eine quantitative Ausbeute an obiger Verbindung.

Absolut trocknes Kaliumsalz, wie es nach vorstehender Vorschrift erhalten wurde, wird mit dem Äquivalent Äthyljodid zusammengerieben und die Mischung in verschlossener Glasröhre auf 150° einige Stunden erhitzt. Das harte Reaktionsprodukt, gepulvert, mit Wasser extrahiert zur Entfernung des Jodkaliums, alsdann aus Weingeist umkrystallisiert, liefert das Äthylcarbonylsalicylamid in tafelförmigen Nädelchen vom Schmelzpunkt 109° (corr. 110°). Bei 295° (uncorr.) siedet der Körper ohne Zersetzung.

0,2666 gr gaben 18,25 ccm N bei 26° und 740 mm.

0,2890 gr gaben 0,1260 gr H_2O und 0,6650 gr CO_2.

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9NO_3$
C = 62,76 %	C = 62,83 %
H = 4,84 %	H = 4,71 %
N = 7,387 %	N = 7,33 %.

Das Äthylcarbonylsalicylamid ist in Weingeist und Äther, Eisessig und Benzol leicht löslich, in kaltem Wasser unlöslich.

Gegen Säuren wiederum sehr beständig wird dasselbe beim Erhitzen mit Ammoniak zerlegt in

Aethylsalicylamid.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ CONH.C_2H_5 \end{matrix}.$$

Während das Carbonylsalicylamid schon in der Kälte, vollständig aber bei 100° durch wässriges Ammoniak zerlegt wird, findet hier die Einwirkung des Ammoniaks erst beim Erhitzen auf 120—130° statt. Je nach der angewandten Menge Ammoniakflüssigkeit war das gebildete Produkt entweder vollständig gelöst, oder zum Teil als ein Öl ausgeschieden, welches nicht krystallisierbar zu sein schien. Das, nach dem Abdunsten des überschüssigen Ammoniaks und Ausziehen des Rückstandes mit Äther, erhaltene Produkt erstarrte erst nach längerem Stehen. Durch Umkrystallisieren aus Wasser wird das Äthylsalicylamid rein erhalten, und zwar am besten, wenn man eine bei 60° gesättigte Lösung langsam erkalten lässt. Die erst auftretende Ausscheidung kleiner Öltröpfchen, welche eine starke milchige Trübung verursachen, setzt sich allmählich zu Krystallnadeln um; zur Entfernung harziger Beimengungen ist es ratsam, dem Wasser etwas Alkohol zuzusetzen.

0,3035 gr gaben 23,6 ccm N bei 26° und 741 mm.
0,2780 gr gaben 0,1688 gr H_2O und 0,6660 gr CO_2.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{11}NO_2$
C = 65,34 %	C = 65,45 %
H = 6,747 %	H = 6,66 %
N = 8,403 %	N = 8,48 %.

Das Äthylsalicylamid stellt, dem Salicylamid ganz ähnliche, rein weisse Krystallnadeln dar, welche bei 58° schmelzen und mit Eisenchlorid wieder die bekannte Phenolreaktion geben. Sie sind sehr leicht löslich in Weingeist, Äther, Chloroform, Benzol, schwer löslich in Wasser.

Beim Kochen mit Salzsäure oder Natronlauge wird es in Salicylsäure vom Schmelzpunkt 157° und in Äthylamin zersetzt.

Zum Nachweis des Athylamins wurde das Äthylsalicylamid zunächst mit Salzsäure längere Zeit erhitzt und dann mit Natronlauge behandelt. Das sich entwickelnde, ammoniakalische Gas wurde in Salzsäure geleitet und die salzsaure Lösung zur Trockne verdampft. Durch das vollständige Gelöstwerden des Rückstandes in Weingeist konnte schon die Abwesenheit von Ammoniaksalz constatiert werden. Auf Zusatz von Platinchlorid zur wässrigen Lösung fiel noch kein Platindoppelsalz aus; bei starkem Einengen erschienen aber Kryställchen, welche beim Erkalten zu grossen plattenförmigen Krystallen anwuchsen.

0,2966 gr der Krystalle ergaben 0,1178 gr Pt, woraus sich ein Pt-Gehalt von 39,71% berechnet. Die Formel $(C_2H_5.NH_2.HCl)_2.PtCl_4$ verlangt 39,36% Pt.

Benzylcarbonylsalicylamid.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OCO \\ | \\ CO:N.CH_2.C_6H_5 \end{matrix}$$

Trocknes Carbonylsalicylamidkalium wird mit dem Äquivalent trocknen Benzylchlorids zusammengerieben und im zugeschmolzenen Rohr auf 170° einige Stunden lang erhitzt.

Nach dem Auslaugen des Röhreninhalts mit Wasser und Umkrystallisieren aus Weingeist werden schöne rhombische Tafeln erhalten, die auf Eisenchlorid nicht reagieren und der Analyse zufolge das Benzylcarbonylsalicylamid darstellen.

0,2691 gr gaben 13,75 ccm N bei 26° und 740 mm.

Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{11}NO_3$
N = 5,51 % N	N = 5,53 %.

Das Benzylcarbonylsalicylamid schmilzt bei 133° (corr. 135°); zu den gewöhnlichen Lösungsmitteln verhält es sich ähnlich wie das Äthylderivat.

Beim Behandeln mit Ammoniak wird wieder die Carbonylgruppe eliminiert und man erhält das

Benzylsalicylamid.

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CONH.CH_2.C_6H_5\end{matrix}.$$

Benzylcarbonylsalicylamid wird mit starkem wässrigen Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr erhitzt und zwar ist zur leichten und vollständigen Zersetzung zweckmässig eine Temperatur von 150° anzuwenden. Die Röhre enthält alsdann wieder ein in der Ammoniakflüssigkeit nicht krystallisierendes Öl, welches aber nach dem Abdunsten des Ammoniaks sofort erstarrt. Aus Weingeist umkrystallisiert, erhält man grosse quadratische oder oblonge Krystallplatten vom Schmelzpunkt 135° (corr. 137°).

0,2013 gr gaben 11,5 ccm N bei 25° und 741 mm.

0,3512 gr gaben 0,1850 gr H_2O und 0,9510 gr CO_2.

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{13}NO_2$
C = 73,85 %	C = 74,01 %
H = 5,853 %	H = 5,72 %
N = 6,204 %	N = 6,17 %.

Auffallend ist es, dass die Schmelzpunktsdifferenz zwischen dem Benzylcarbonylsalicylamid und Benzylsalicylamid nur 2° beträgt; während der Schmelzpunkt des Äthylcarbonylsalicylamids um 74° höher liegt als der des Äthylsalicylamids.

Mit Eisenchlorid erhält man wieder eine violette Färbung.

Salzsäure und Natronlauge zerlegen das Benzylsalicylamid in Salicylsäure und Benzylamin.

Carbonylsalicylursäureäthylester.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OCO \\ | \\ CO{:}N.CH_2COOC_2H_5 \end{matrix}.$$

Carbonylsalicylamidkalium wird mit dem Äquivalent Monochloressigsäureäthylester im zugeschmolzenen Rohr auf 150° einige Stunden erhitzt. Das mit Wasser ausgelaugte Produkt liefert, aus Weingeist umkrystallisiert, den Carbonylsalicylursäureäthylester in langen platten Nadeln.

0,3646 gr gaben 0,154 gr H_2O und 0,7732 gr CO_2.

Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{11}NO_5$
C = 57,84 %	C = 57,83 %
H = 4,693 %	H = 4,42 %.

Der Ester schmilzt bei 127° (corr. 129°); bei beginnendem Sieden erleidet derselbe starke Zersetzung.

Wie sich aus den folgenden Derivaten ergiebt, ist dieser Ester als ein Abkömmling der Salicylursäure zu betrachten, weshalb ihm auch ein dem entsprechender Name beigelegt wurde.

Durch die Einwirkung von Ammoniak wird der Carbonylsalicylursäureäthylester in das ihm zugehörige Amid übergeführt; es entsteht das

Carbonylsalicyluramid.

$$C_6H_4<\begin{matrix}OCO\\ |\\ CO{:}N.CH_2.CONH_2\end{matrix}.$$

Leichter und ohne Zersetzungsprodukte wird das Carbonylsalicyluramid dargestellt durch Erhitzen des Carbonylsalicylamidkalium mit Monochloressigsäureamid im geschlossenen Rohr auf 150°. Die nach dem Auslaugen mit Wasser zurückbleibende Masse erfordert zum Umkrystallisieren sehr viel Weingeist; zu dem Produkt aus 1 gr Carbonylsalicylamid waren ungefähr 150 ccm Weingeist nötig.

Beim langsamen Abkühlen der weingeistigen Lösung krystallisiert das Carbonylsalicyluramid in grossen federförmigen Blättern, ähnlich der Krystallisation des Chlorammoniums.

0,2185 gr gaben 26,25 ccm N bei 25° und 742 mm.

0,3500 gr gaben 0,1180 gr H_2O und 0,6960 gr CO_2.

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_8N_2O_4$
C = 54,23 %	C = 54,54 %
H = 3,74 %	H = 3,63 %
N = 13,08 %	N = 12,72 %.

Das Carbonylsalicyluramid schmilzt bei 250° unter starker Zersetzung.

Beim Behandeln mit Säuren entsteht die zugehörige

Carbonylsalicylursäure.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OCO \\ | \\ CO{:}N\ CH_2COOH \end{matrix}$$

Carbonylsalicyluramid wird, mit concentrierter Salzsäure übergossen, einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kurzer Zeit schon wird die Metamorphose der federförmigen Krystallblätter sichtbar, indem sich nadelförmige Krystalle der Carbonylsalicylursäure bilden. Wird das Produkt in heissem Wasser gelöst, wobei ein Entfernen der noch vorhandenen Salzsäure nicht notwendig, im Gegenteil die Anwesenheit einer stärkeren Säure vorteilhaft ist, so krystallisiert beim Erkalten die Säure in feinen, der Benzoësäure ähnlichen, platten Nadeln aus.

0,2784 gr gaben 16,5 ccm N bei 26,5° und 740 mm.

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_5$
N = 6,384 %	N = 6,33 %.

Die Carbonylsalicylursäure löst sich in Weingeist, Äther und heissem Wasser leicht auf; ihre Krystalle sind so ausserordentlich spröde, dass ein leichtes Drücken genügt, sie in Pulver zu verwandeln. Sie schmilzt bei 225° (corr. 230°).

Das Silbersalz, erhalten durch Fällen des neutralen Ammonsalzes mit Silbernitrat, krystallisiert in feinen Nadeln. Die Silberbestimmung, welche durch einfaches Veraschen nicht ausgeführt werden konnte, weil durch das vorherige Schmelzen

des Salzes der Kohlenstoff nicht vollständig verbrannt werden kann, wurde in der Weise gemacht, dass das Silbersalz durch Salpetersäure zerlegt, das Silbernitrat abfiltriert und das Silber als Chlorsilber bestimmt wurde.

0,1993 gr Silbersalz gaben 0,0870 gr Ag Cl = 43,65 % Ag Cl; die Formel $C_{10}H_6NO_5$ Ag verlangt 43,75 % Ag Cl.

Wird die Säure mit concentriertem wässrigen Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° einige Zeit erhitzt, so geht sie vollständig über in die

Salicylursäure.

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}OH\\CONH.CH_2COOH\end{matrix}.$$

Beim Abdampfen der ammoniakalischen Lösung hinterbleibt ein ziemlich schwer lösliches, sandig anzufühlendes Ammoniaksalz. Wird dieses in Wasser gelöst und Salzsäure zugesetzt, so erfolgt nicht momentan die Ausscheidung der Säure; es ist selbst auf Zusatz eines Krystalls nicht möglich, sofort ein Ausfallen derselben zu bewerkstelligen. Wird die angesäuerte Lösung mit Äther extrahiert, so resultiert nach dem Abdunsten des Äthers eine ölige Masse, welche erst nach längerer Zeit zu einem harten Krystallkuchen erstarrt.

Die so von fremder Substanz freie Säure wird in möglichst wenig heissem Wasser gelöst und die Lösung erkalten gelassen. Nach längerem Stehen scheiden sich, zu Büscheln gruppierte Nadeln aus, welche diejenige Säure darstellen, die nach dem Genusse von Salicylsäure im Harn sich vorfindet und die bisher synthetisch noch nicht erhalten wurde.

Diese künstlich dargestellte Salicylursäure schmilzt, wie die natürliche bei 160—161° (corr. 164°) und hat alle Eigenschaften der letzteren. Durch Salzsäure oder Natronlauge wird sie in Salicylsäure und Glycocoll gespalten.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,4015 gr gaben 26,65 ccm N bei 25° und 740 mm.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_9NO_4$
N = 7,21 %	N = 7,18 %.

Das Silbersalz, wie es beim Vermischen des Ammonsalzes mit Silbernitrat erhalten wird, stellt einen flockigen Niederschlag dar.

0,2226 gr Silbersalz lieferten 0,0801 gr Ag = 35,9 % Ag; die Formel $C_9H_8NO_4$ Ag verlangt 35,76 % Ag.

Phenylcarbonylsalicylamid.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OCO \\ | \\ CO : N . C_6H_5 \end{matrix}.$$

Das Phenylderivat lässt sich begreiflicherweise nicht, analog dem Äthylderivat, aus dem Kaliumsalz und Phenylchlorid, resp. Chlorbenzol darstellen; um es zu erhalten, muss von einer Verbindung ausgegangen werden, welche die Benzolkohlenstoff-Stickstoffbindung fertig gebildet enthält in Form eines Anilinrestes; und das ist das Salicylanilid, das in genau derselben Weise mit Chlorkohlensäureester reagiert, wie das Salicylamid.

Salicylanilid wird in dem Äquivalent verdünnter Natronlauge gelöst und die Lösung mit der entsprechenden Menge Chlorkohlensäureäthylester tüchtig geschüttelt. Die sich aus-

scheidende, krystallinische, schaumige Masse stellt unmittelbar das Phenylderivat dar, welches nach dem Umkrystallisieren aus Weingeist feine, weiche Nadeln vom Schmelzpunkt 240° (corr. 246°) bildet.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,3005 gr gaben 16,5 ccm N bei 25° und 740 mm.

0,2703 gr gaben 0,0950 gr H_2O und 0,6953 gr CO_2.

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_9NO_3$
C = 70,31 %	C = 70,29 %
H = 3,905 %	H = 3,76 %
N = 5,965 %	N = 5,86 %.

Das Phenylcarbonylsalicylamid, oder Carbonylsalicylanilid ist leicht löslich in Weingeist und Eisessig, unlöslich in Wasser.

Mit fixen Alkalien behandelt, oder beim Erhitzen mit concentriertem Ammoniak, wird wieder Salicylanilid vom Schmelzpunkt 134° zurückgebildet, das sich vom, nahezu gleich schmelzenden, Salicylamid durch seine geringe Löslichkeit in heissem Wasser unterscheidet.

Bemerkenswert beim Carbonylsalicylanilid ist seine unmittelbare Bildung bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf Natriumsalicylanilid; ein Zwischenprodukt wurde nicht beobachtet. Das Bestreben, ein Condensationsprodukt zu bilden, scheint überhaupt bei substituierten Salicylamiden ein so grosses zu sein, dass, ähnlich wie bei den Orthodiaminen von *Hobrecker* und *Hübner*[1]), die erst gebildeten Produkte im Moment des Entstehens sich sofort, unter Condensationserscheinungen, zersetzen.

---

[1]) Annalen 208, 278.

Diese Beobachtung wurde nämlich nicht allein bei dem Carbonylsalicylamid, sondern auch bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Natriumsalicyluramid gemacht. Letztere Reaktion wurde in dem Sinne unternommen, um eine Verkettung der äussersten Carboxylgruppe mit dem am Hydroxylsauerstoff haftenden Kohlenstoff herbeizuführen. Die Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf das Natriumsalz des bei 182° (corr. 186°) schmelzenden Salicyluramids, das aus Carbonylsalicyluramid erhalten wurde, ergab direkt, ohne jedes Zwischenprodukt, wieder Carbonylsalicyluramid. Höchst wahrscheinlich tritt auch bei dem Äthylsalicylamid derselbe Fall ein.

Die Reaktion von Chlorkohlensäureester auf Salicyluramid zeigt aber auch, dass, solange die dem Kern nächstliegende Amidgruppe noch einen Wasserstoff enthält, die Verkettung nur mit dieser Amidgruppe und nicht mit einer weiter weg liegenden erfolgt.

Acetylcarbonylsalicylamid.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OCO \\ | \\ CO{:}N.CO.CH_3 \end{matrix}.$$

Wie das Phtalimid, so ist auch das Carbonylsalicylamid ein Acetylderivat zu liefern im stande; doch gelingt das nicht, wie bei ersterem, durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid. Selbst beim Erhitzen auf 150° ist keinerlei Einwirkung wahrzunehmen.

Bei Anwendung des Kaliumsalzes, ja selbst des Silbersalzes, welches mit Äthyljodid in erwartetem Sinn nicht reagiert, erhält man leicht das Acetylderivat.

Trocknes Kaliumsalz wird in der Kälte mit salz- und essigsäurefreiem Acetylchlorid zusammengebracht, wobei unter Wärmeentwicklung eine lebhafte Reaktion stattfindet. Das Produkt liefert alsdann, gelöst in Weingeist bei 40°, kleine fettglänzende Schüppchen vom Schmelzpunkt 140°.

0,2070 gr gaben 0,0678 gr H_2O und 0,4400 gr CO_2.

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_4$
C = 57,97%	C = 58,53%
H = 3,639%	H = 3,41%.

Das Acetylderivat ist ausserordentlich leicht zersetzlich; schon beim Stehen mit Wasser in der Kälte, schnell beim Erwärmen damit, oder beim Kochen mit Weingeist, wird es in Carbonylsalicylamid und Essigsäure zerlegt.

Die bisher beschriebenen Verbindungen des Carbonylsalicylamids, resp. deren Zersetzungsprodukte, gestatten noch keineswegs einen endgiltigen Schluss auf die Constitution der Verbindung; sie geben nur das Material für den Nachweis einer Imidgruppe, lassen aber für die anderweitige Stickstoffbindung keine Erklärung zu.

Um auch die Natur der übrigen Glieder des Nebenringes kennen zu lernen, wurde die Einwirkung von Phosphorpentachlorid in den Kreis der Untersuchung gezogen und auch versucht, ob Hydroxylamin- und Phenylhydrazinderivate erhalten werden können.

Carbonylsalicylamid und Phosphorpentachlorid.

1 Teil Carbonylsalicylamid wurde in der Voraussetzung, dass zwei Sauerstoffatome durch Chlor substituiert werden, mit 3 Teilen PCl_5 im Ölbade erhitzt. Die Reaktion begann erst bei 150° und vollzog sich hierbei vollständig; gegen Ende wurde noch auf 200° erhitzt. Es destillierte unter starker Entwicklung von Salzsäure Phosphoroxychlorid in reichlicher Menge, untermischt mit etwas Pentachlorid über. Das zurückbleibende Produkt war ein nicht krystallisierendes Öl.

Auf Zusatz von Wasser oder Weingeist trat sofortige Zersetzung ein und es bildete sich quantitativ Carbonylsalicylamid wieder zurück, ein Beweis dafür, dass Substitution im Kern nicht stattgefunden hatte.

Versuche, das Chlorid durch fraktionierte Destillation zur Analyse rein darzustellen, schlugen fehl dadurch, dass das überschüssig vorhandene Pentachlorid bei der erforderlich hohen Temperatur kernsubstituierend wirkte. Von 100—250° ging eine Flüssigkeit über, welche durch Wasser vollständig zersetzbar war, zwischen 250 und 270° jedoch eine solche, welche zum grössten Teil (die letzten Fraktionen ganz) aus einem weder durch Wasser, noch durch Ammoniak selbst bei 150°, zersetzbaren Öl bestand.

Bei Anwendung der Hälfte Pentachlorid resultierte ein Öl, das beim Erkalten teilweise erstarrte. Beim Destillieren verkohlte das Produkt sehr schnell, ohne dass eine irgendwie erhebliche Menge eines Destillats übergegangen wäre. Weitergehende Versuche, das Produkt rein darzustellen, mussten wegen Mangel an grösserer Substanzmenge vorläufig unterbleiben; es bieten jedoch die Umsetzungsprodukte schon eine genügend sichere Handhabe zur Erkennung der Zusammensetzung des Chlorids.

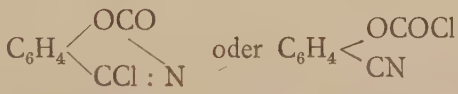
Lässt man nämlich trocknes Anilin auf das Rohprodukt, sowohl der Einwirkung von 1,5 als 3 Teilen Phosphorpentachlorid bei gewöhnlicher Temperatur reagieren, so erhält man in grösserer Menge Diphenylharnstoff vom Schmelzpunkt 236° (corr. 242°).

0,2601 gr gaben 32 ccm N bei 27° und 742 mm.
0,3970 gr gaben 0,2085 gr H_2O und 1,068 gr CO_2.
0,3742 gr gaben 0,1983 gr H_2O und 1,0075 gr CO_2.

Gefunden		Berechnet für
I	II	$C_{13}H_{12}N_2O$
C = 73,37%	73,43%	C = 73,58%
H = 5,84%	5,89%	H = 5,66%
N = 13,24%	—	N = 13,20%.

Der Diphenylharnstoff kann nur entstanden gedacht werden aus einer Verbindung, die noch eine unveränderte Carbonylgruppe enthält, und welche, wie sich auch aus dem Einwirkungsprodukt von Anilin auf Carbonylsalicylamid ergibt, keine andere sein kann, als die durch den Chlorkohlensäureester eingeführte. Danach wäre also nur 1 Molekel PCl_5 mit 1 Molekel Carbonylsalicylamid in Reaktion getreten und zwar unter Substituierung des der Carboxylgruppe der Salicylsäure zugehörigen Sauerstoffatoms durch Cl_2. Die Entwicklung von Salzsäure weist ferner darauf hin, dass ein Chloratom in Verbindung mit einem Wasserstoffatom und zwar mit keinem andern, als dem der Imidgruppe ausgetreten ist.

Diesen Betrachtungen gemäss kann es sich für das Chlorid nur noch um zwei Möglichkeiten der Constitution handeln, entweder



Neben Diphenylharnstoff bildete sich auch ein öliger Körper, aus welchem Kali eine geringe Menge eines bei 193° schmelzenden Körpers extrahierte, der beim Kochen mit Alkali in Salicylsäure übergeführt werden konnte und möglicherweise das *Grimeaux*'sche Nitril der Salicylsäure darstellte.

Danach und auch nach der leichten Entstehung von Diphenylharnstoff dürfte die zweite Constitutionsformel den Vorzug verdienen.

Carbonylsalicylamid und Anilin.

Erhitzt man ein Gemenge von Carbonylsalicylamid und Anilin nur kurze Zeit, indem man dafür sorgt, dass die

Temperatur des siedenden Anilins nicht überschritten wird, so erhält man ein erstes Einwirkungsprodukt.

Dasselbe wird rein erhalten durch Umkrystallisieren der Reaktionsmasse aus viel Weingeist, in welchem es sehr schwer löslich ist, infolgedessen etwaige Nebenprodukte leicht entfernt werden können. Das Produkt bildet kleine, weisse, durchscheinende Nadeln vom Schmelzpunkt 189° (corr. 194°) und ist unlöslich in Ammoniak und Kalilauge.

0,3182 gr gaben 32,41 ccm N bei 25° und 744 mm.
0,2211 gr gaben 21,85 ccm N bei 25° und 742 mm.
0,4221 gr gaben 0,1847 gr H_2O und 1,0156 gr CO_2.

Gefunden		Berechnet für
I	II	$C_{14}H_{12}N_2O_3$
C = 65,62%	—	C = 65,62%
H = 4,86%	—	H = 4,7%
N = 11,10%	10,75%	N = 10,94%.

Concentriertes Ammoniak wirkt erst bei 150° und zwar in der Weise zersetzend ein, dass sich Anilin, Salicylamid und Salicylsäure bildet. 0,9 gr der Verbindung lieferten 0,26 gr Salicylamid und 0,236 gr Salicylsäure. Das Auftreten von Salicylsäure ist durch die hohe Temperatur bedingt, bei welcher, wie der Versuch zeigt, Salicylamid wieder in Salicylsäure verwandelt wird.

Verdünnte und concentrierte Salzsäure ist bei 150° noch ohne Einwirkung.

Der Analyse zufolge ist die obige Verbindung zusammengesetzt aus je 1 Molekel der aufeinander wirkenden Substanzen, sie kann aber als eine blosse Molekularverbindung nicht aufgefasst werden. Die einfachste Vorstellung wäre die Bildung

eines Amidanilids der Dicarbonsäure, welches in der folgenden Formel seinen Ausdruck finden würde:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OCO \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ CONH_2 \end{matrix}.$$

Mit dieser Auffassung würde die Einwirkung von Ammoniak harmonieren, nicht aber die Einwirkung von Salzsäure, welche bei der angewandten Temperatur ein Säureamid oder Säureanilid in die zugehörige Säure zerlegen müsste, was jedoch nicht der Fall ist. Es liegt hier eine Verbindung vor, welche ihr Analogon hat in der Verbindung von Phenylhydrazin mit Carbonylsalicylamid, deren Verhalten ebensowenig mit der obigen Constitution in Einklang zu stehen scheint. Das aber dürfte aus dem Produkt der Einwirkung von Anilin bei höherer Temperatur zu schliessen sein, dass der Stickstoff des Anilins mit dem Kohlenstoff des eingeführten Carbonyls in Verbindung steht.

Erhitzt man nämlich den bei 189° schmelzenden Körper mit Anilin auf 210°, so erhält man, wie bei der Einwirkung von Anilin auf das Chlorid Diphenylharnstoff, neben Salicylamid und Salicyanilid, welch letzteres wohl als das sekundäre Einwirkungsprodukt von Anilin auf primär gebildetes Salicylamid anzusehen ist, wie es auch der Versuch bestätigt.

Einwirkung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin auf Carbonylsalicylamid.

Um noch weiteres Material zur Erforschung der Constitution des Carbonylsalicylamids zu sammeln, wurde auch, da ja ein Ketoncharakter nicht ausgeschlossen war, die Ein-

wirkung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin versucht. Betrachtet man das Carbonylsalicylamid als ein Isooxazinderivat, so schien es nicht unmöglich, dass die den Nebenring mitbildenden CO Gruppen die Reaktion von Ketonen zeigten.

Hydroxylamin ist unter den Umständen, unter denen für gewöhnlich Ketonverbindungen erhalten werden, ganz ohne Einwirkung; auch Phenylhydrazin im freien Zustande reagiert nicht auf eine Lösung von Carbonylsalicylamid.

Anders verhält sich dagegen Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung, oder für sich beim Erhitzen mit trocknem Carbonylsalicylamid auf höhere Temperaturen, oder wenn man Phenylhydrazin in weingeistiger Lösung auf die weiter unten beschriebenen Thioprodukte einwirken lässt.

Kocht man eine weingeistige Lösung von Carbonylsalicylamid mit Phenylhydrazin, so krystallisiert beim Erkalten der unveränderte Körper wieder aus; setzt man aber der Lösung Essigsäure im Überschuss zu und erwärmt, so erkennt man sofort an der Krystallform und der schwierigeren Löslichkeit des ausgefallenen Produkts, dass sich ein anderer Körper gebildet hat.

Die Verbindung krystallisiert in feinen perlmutterglänzenden Blättchen; sie reduziert *Fehling*'sche Lösung schon in der Kälte und eine Lösung in concentrierter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid rot gefärbt.

0,2999 gr gaben 43 ccm N bei 18° und 738 mm.
0,3043 gr gaben 0,1408 gr H_2O und 0,6880 gr CO_2.

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O_3$
C = 61,66%	C = 61,99%
H = 5,13%	H = 4,8%
N = 15,37%	N = 15,49%.

Gegen Ammoniak und Salzsäure verhält sich diese Verbindung gerade so wie das Anilinprodukt, und nach der Analyse ist auch diese Verbindung ein Additionsprodukt von 1 Molekel Carbonylsalicylamid und 1 Molekel Phenylhydrazin.

Additionsprodukte von Phenylhydrazin mit Säureanhydriden resp. Lactonen, sind auch von *W. Wislicenus*[1]) nachgewiesen worden, welcher, nach den Eigenschaften, der Verbindung von Phenylhydrazin mit Phtalid die Constitution

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2OH \\ CO \cdot N_2H_2C_6H_5 \end{matrix}$$

zuteilt. Eine derartige Constitution läge nun auch für die obige Verbindung nahe, wenn nicht die Beständigkeit gegen Salzsäure bei höheren Temperaturen und auch die Bildungsweise dagegen sprächen. Die Verbindung zeigt allerdings die Reaktion der Säurehydrazide[2]); zu ihrer Bildung sind aber gerade diejenigen Bedingungen einzuhalten, welche *Emil Fischer*[3]) zum Nachweis von Ketonen empfiehlt und *Wislicenus*[1]) besonders betont, um eine Säurehydrazidbildung eines Nichtketons zu vermeiden. Gerade freies Phenylhydrazin bleibt ohne Einwirkung, während essigsaures Phenylhydrazin sehr leicht zu obiger Verbindung führt. Die Constitution

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OCO \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5 \\ CONH_2 \end{matrix}$$

ist daher mit Vorsicht aufzunehmen.

Bei 200° schmilzt der Körper, zersetzt sich aber gleichzeitig, indem sich unter Wasserabspaltung eine Verbindung

---

[1]) Ber. XX, 401.

[2]) Ann. Ch. Ph. 236, 195.

[3]) Ber. XVII, 572.

bildet, welche bei 239° (corr. 246°) schmilzt. Dieselbe ist in heissem Weingeist ziemlich löslich, in kaltem fast unlöslich und krystallisiert daraus in langen rein weissen Nadeln, welche in Kali leicht löslich sind.

0,3590 gr gaben 54 ccm N bei 23° und 743 mm.
0,2153 gr gaben 0,0965 gr H_2O und 0,5240 gr CO_2.

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O_2$
C = 66,38%	C = 66,40%
H = 4,98%	H = 4,34%
N = 16,56%	N = 16,6%.

Diese Verbindung unterscheidet sich also von der vorhergehenden durch die Differenz eines Moleküls Wasser und entspricht demnach einem engeren Hydrazid, was zu der Annahme einer Ketongruppe berechtigen könnte.

Nach einer bis jetzt allgemein beobachteten Reaktion sollen solche Ketonhydrazinverbindungen durch Mineralsäuren leicht zerlegt werden in ihre Componenten, während dieselben gegen Alkalien sehr beständig sind. Diese letztere Eigenschaft trifft nun auch hier in hohem Masse zu, indem Kalilauge und concentriertes Ammoniak selbst beim Erhitzen mit diesem auf 210° ganz ohne Einwirkung ist; nicht aber die erstere, da sowohl concentrierte, als verdünnte Salzsäure bei 210° nicht im stande ist die Verbindung zu zerlegen. Auch die Eigenschaft, *Fehling*'sche Lösung schon in der Kälte zu bräunen und Eisenchloridlösung schmutziggrün zu färben, stimmt mit dem Verhalten gewöhnlicher Ketonhydrazide nicht überein.

Eine Erklärung dieser Eigenschaften dürfte vielleicht mit der Annahme möglich sein, dass der Phenylhydrazinrest das bindende Glied der Seitenkette zu einem geschlossenen Ring

bildet, eine Annahme, welche mit den sonst beobachteten Erscheinungen nicht im Widerspruch steht. Wie sich nämlich bei den später zu beschreibenden Reaktionen der Thioprodukte ergiebt, bildet sich dieselbe Verbindung auch aus dem Monothioprodukt, welches das Sauerstoffatom der Salicylcarbonylgruppe durch Schwefel ersetzt enthält; es muss also der Phenylhydrazinrest in diese Carbonylgruppe eingetreten sein. Da nun zu der Annahme, dass die Verbindung $C_{14}H_{13}N_3O_3$ das Phenylhydrazin schon in der betreffenden Seitenkette und nicht, wie es oben bei der mutmasslichen Constitutionsformel angenommen und es sich ähnlich bei dem Anilinderivat ergeben hat, in der eingeführten Carbonylgruppe enthalten ist, gar kein Grund vorliegt, so ist die Reaktion am einfachsten erklärlich durch die Constitution

$$C_6H_4<\begin{matrix}OCO\\C(NH)\end{matrix}>N_2H\,.\,C_6H_5.$$

Wie schon erwähnt, ist wässrige oder weingeistige Lösung von Carbonylsalicylamid ohne Einwirkung auf Phenylhydrazin. Erhitzt man aber beide Körper in Substanz miteinander auf 160°, so erhält man nach dem Umkrystallisieren aus Weingeist einen bei 236° (corr. 243°) schmelzenden, in weichen Blättchen krystallisierenden Körper, der jedoch sonst genau dieselben Eigenschaften hat, wie der oben beschriebene bei 239° schmelzende.

0,2977 gr gaben 44,25 ccm N bei 22,5° und 733 mm.
0,3340 » » 49,50 » N » 23° » 733 »
0,3307 » » 50,5 » N » 24° » 741 »
0,3100 » » 45 » N » 22° » 742 »
0,3877 » » 0,1635 gr H_2O und 0,9440 gr CO_2.
0,4041 » » 0,1690 » H_2O » 0,9833 » CO_2.

Gefunden				Berechnet für
I	II	III	IV	$C_{14}H_{11}N_3O_2$
C = 66,41%	66,36%	—	—	C = 66,40%
H = 4,686%	4,647%	—	—	H = 4,34%
N = 16,19%	16,09%	16,68%	16,04%	N = 16,60%.

Die N Bestimmungen I und II wurden mit derselben Krystallisation, III und IV mit je einer anderen gemacht; doch zeigten alle genau denselben Schmelzpunkt von 236°.

Nach den Ergebnissen der Analyse hat auch der bei 236° schmelzende Körper die Zusammensetzung $C_{14}H_{11}N_3O_2$. Eisenchlorid färbt eine weingeistige Lösung ebenfalls schmutzig grün und *Fehling*'sche Lösung wird gebräunt. Verdünnte oder concentrierte Salzsäure wirkt bei 210° nicht ein und concentriertes Ammoniak verändert den Körper nur insofern, als derselbe gelöst wird, was beim Erhitzen damit auf 150° noch nicht der Fall ist, und, wieder aus Weingeist umkrystallisiert, einen um 1° höheren Schmelzpunkt, also einen solchen von 237° zeigt, auch die Neigung erhält, nadelförmige Krystalle zu bilden. Nach dem Verhalten liegt offenbar derselbe chemische Körper vor, wie der weiter oben erhaltene; es bleibt nur unentschieden, ob der niedrigere Schmelzpunkt und die scheinbar andere Krystallform eine Folge von Verunreinigungen (der Schmelzpunkt blieb bei beiden Körpern trotz vielmaligen Umkrystallisierens constant), oder eines anderen physikalischen Zustandes ist.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Carbonylsalicylamid hatte sich auch eine starke Entwicklung von Ammoniak bemerkbar gemacht. Keinenfalls steht dieselbe im Zusammenhang mit der Bildung der besprochenen Verbindung; sondern ist entweder verursacht durch eine Zersetzung der

Componenten oder durch die Entstehung einer ähnlichen Verbindung, wie sie *Feodor Just*[1]) bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phtalimid erhielt. Es gelang mir jedoch nicht, eine solche zu isolieren.

[1]) Ber. XIX, 1204.

Die von *Tiemann*[1]) beim Cumarin beobachtete leichte Bildungsweise von Hydroxylamin- und Phenylhydrazinderivaten aus Thiocumarin, führte mich zum gleichen Versuch beim Carbonysalicylamid. Zu dem Ende suchte ich zunächst zu dem entsprechenden Thiokörper zu gelangen.

Carbonylsalicylamid und Phosphorpentasulfid.

Wird Carbonylsalicylamid mit dem doppelten Gewicht Phosphorpentasulfid sorgfältig zusammengerieben und im Ölbade auf 195° während 15 Minuten erhitzt, so bildet sich ein Thioprodukt, welches 2 Atome Sauerstoff durch Schwefel ersetzt enthält. Die Reaktion ist beendet, wenn die Masse bis in den Kern hinein gesintert und dunkelgelb geworden ist. Wird das Erhitzen zu lange fortgesetzt, oder wird nur um 10° zu hoch erhitzt, so kann man ein greifbares Produkt nicht mehr erhalten.

Die Schmelze, mit heissem Benzol mehrmals ausgezogen, liefert einen Körper, der aus Weingeist in langen, feinen, weichen, seideglänzenden, goldgelben Nadeln krystallisiert. Die Ausbeute beträgt bei vorsichtiger Operation 70 % reines Produkt.

Der Thiokörper schmilzt bei 237—240° je nachdem langsamer oder schneller das Schmelzpunktsbad erhitzt wird.

---

[1]) Ber. XIX, 1665.

Bei 200° schon bräunt sich die Substanz und in der Nähe des Schmelzpunktes geht die gelbe Farbe in ein dunkles Braun über.

0,2118 gr gaben 0,5060 gr $BaSO_4$.

0,1472 gr gaben 0,3533 gr $BaSO_4$.

Gefunden		Berechnet für
I	II	$C_8H_5NS_2O$
S = 32,81 %	32,66 %	S = 32,82 %.

Bei längerem Erhitzen mit Alkalien wird der Körper in Salicylsäure verwandelt. Erhitzt man mit Ammoniak auf 160°, dampft nach dem Zusatz von KOH das Ammoniak ab und entfernt das Schwefelalkali mit Bleilösung, so erhält man beim Übersäuern (um Salicylreaktion zu vermeiden) und Zusatz von Eisenchlorid die rote Rhodanfärbung. Es beweist diese Bildung von Rhodan zunächst die Substitution des eingeführten Carbonylsauerstoffs durch Schwefel; denn geradeso, wie bei der Einwirkung von Ammoniak auf Carbonylsalicylamid Harnstoff gebildet wird, entsteht hier Sulfoharnstoff, der bei stärkerem Erhitzen die bekannte Umlagerung zu Rhodanammonium erfährt.

Wie sich ferner aus dem folgenden ergiebt, dürfte daher dem Körper die Constitution

$$C_6H_4<\begin{matrix}OCS\\C(NH)\end{matrix}>S.$$

zukommen. Der Körper wäre demnach Thiocarbonyl-o-oxythiobenzamid.

Wird die Mischung von Carbonylsalicylamid mit Phosphorpentasulfid eine halbe Stunde auf nur 175° erhitzt, so erhält man nach dem Extrahieren mit Benzol, Abdunsten desselben und Umkrystallisieren der zurückbleibenden Masse

aus Weingeist einen in ganz kurzen Nadeln krystallisierenden gelben Körper vom Schmelzpunkt 216°.

Zur Analyse konnte derselbe nicht ganz frei von Schwefel erhalten werden, welcher (ich hatte rohes P_2S_5 verwendet) aus der Schmelze mit aufgelöst wurde. Die Analyse ergab

pro 0,1157 gr Substanz 0,1569 gr $BaSO_4$

entsprechend 18,63 % S. Die Verbindung $C_8H_5NSO_2$ verlangt 17,87 % S.

Durch Kalilauge wird Salicylsäure gebildet; beim Erhitzen mit Ammoniak konnte aber bei mehrmaliger Wiederholung des Versuches keine Spur von Rhodan, also die Substitution in der eingeführten Carbonylgruppe nicht nachgewiesen werden. Es stimmt dies auch mit der Farbe der Substanz überein; denn wäre die Substitution in eben dieser Gruppe erfolgt, so müsste voraussichtlich das Produkt ungefärbt sein wie Thioharnstoff. Die Verbindung kann daher nur folgende Constitution haben:

$$C_6H_4<\begin{matrix}OCO\\C(NH)\end{matrix}>S.$$

und wäre demnach zu bezeichnen als Carbonyl-o-oxythiobenzamid.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Thioprodukte.

Lässt man auf die weingeistige Lösung des Monothioprodukts Phenylhydrazin einwirken, so findet beim Erwärmen lebhafte Schwefelwasserstoffentwicklung statt, welche aufhört mit dem Hellerwerden der anfangs bräunlich gefärbten Lösung. Die Reaktion ist in etwa $^1/_2$ Stunde beendet.

Beim Erkalten scheidet sich in langen Nadeln genau dasselbe Produkt aus, welches beim Erhitzen des durch Einwirkung von essigsaurem Phenylhydrazin auf Carbonylsalicylamid erhaltenen Hydrazinderivats entsteht. Es war auch hier nicht möglich, durch mehrmaliges Umkrystallisieren den Schmelzpunkt von 239° (corr. 246°) zu verändern. Die Eigenschaften und die Zusammensetzung stimmen mit vorerwähntem Produkt in allen Punkten überein.

Diese Entstehungsweise des Hydrazinderivats liefert den sicheren Nachweis, dass der Phenylhydrazinrest den Sauerstoff der Salicylsäurecarbonylgruppe vertritt.

Erwärmt man ferner eine weingeistige Lösung des Dithioprodukts mit Phenylhydrazin, so bräunt sich ebenfalls die Flüssigkeit und es entwickelt sich Schwefelwasserstoff. Nach dem Abdunsten des Weingeistes erhält man ein Öl, welches erst nach längerer Zeit erstarrt. Aus Chloroform krystallisiert alsdann eine schwefelhaltige Verbindung in rein weissen, feinen, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 253° (uncorr.). Eine mit nur wenig Substanz vorgenommene N Bestimmung ergab

	$C_{14}H_{11}N_3SO$ verlangt
N = 15,97 %	N = 15,61 %.

Nach der Analyse und dem Schwefelgehalt ist also nur 1 Molekel Phenylhydrazin in Reaktion getreten und es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, dass die Reaktion ähnlich wie bei dem Monothioprodukt verlaufen ist, d. h. dass die Substitution in der Salicylsäurecarbonylgruppe stattgefunden hat. Danach sollte man annehmen dürfen, dass beim Erhitzen mit Ammoniak Rhodan gebildet werde, was jedoch in keiner Weise der Fall ist. Diese Thatsache darf aber nicht irre führen; sie ist vielmehr eine direkte Bestätigung der vermeint-

lichen Zusammensetzung; denn gerade ebenso wie die Verbindung

$$C_6H_4<\begin{matrix}OCO\\C(NH)\end{matrix}>N_2H\,.\,C_6H_5.$$

durch Ammoniak selbst bei 210° nicht zerlegbar ist, die Carbonylgruppe also sehr fest gebunden enthält, so wird auch die Verbindung

$$C_6H_4<\begin{matrix}OCS\\C(NH)\end{matrix}>N_2H\,.\,C_6H_5$$

durch Ammoniak nicht angegriffen.

Mit Hydroxylamin konnte ich keine Einwirkungsprodukte erhalten.

Wie die vorstehende Arbeit ergeben hat, zeigt auch eine Säure, welche nicht zu den Dicarbonsäuren im engeren Sinne gehört, deren Carboxylgruppen mit Kohlenstoff verbunden sind, Analogien mit diesen letzteren. Wie sich von der Phtalsäure das Phtalimid ableiten und bilden lässt, so leitet sich auch von der Salicylkohlensäure das Imidanhydrid Carbonylsalicylamid ab. Es scheint jedoch, dass diese Reaktion sich nicht auf alle Dicarbonsäuren im weiteren Sinne ausdehnen lässt; denn je weiter weg vom Kern sich die Carboxylgruppen befinden, desto schwieriger ist eine Imidanhydridbildung herbeizuführen. So muss zur Condensation das Ammonsalz der Salicyloxyessigsäure schon der trocknen Destillation unterworfen werden; ein Versuch bei dem Carboxäthylsalicylursäureamid eine Condensation der äussersten Glieder zu veranlassen, ergab eine solche der dem Kern zunächst liegenden Carboxylgruppen; und beim Erhitzen des carboxäthylsalicylsauren Glycocollamid entwickelte sich unter starker Zersetzung Oxyessigsäure.

Was nun die Constitution des Carbonylsalicylamids anbelangt, so haben die durch Substitution des sauren Wasserstoffatoms erhaltenen Derivate, insbesondere die aus letzteren entstehenden primären Basen festgestellt, dass der Wasserstoff an Stickstoff gebunden sein muss und damit die Existenz einer Imidgruppe erwiesen. Die verschiedenen Zersetzungsprodukte lassen auch darüber keinen Zweifel bestehen, dass der Stickstoff jedenfalls enger mit dem Carbonylkohlenstoff

der Salicylsäure als mit dem eingeführten Carbonylkohlenstoff verbunden ist.

Nicht so bestimmte Thatsachen liegen vor für die Aufklärung der übrigen Constitution des Nebenringes. Die einfachste Vorstellung ist die, dass der Stickstoff sich direkt an der Ringbildung beteiligt, und eine Verbindung vorliegt, welche in naher Beziehung zu dem Oxazinring steht. Gegen diese Auffassung scheinen jedoch nicht allein die Einwirkungsprodukte von Phosphorpentachlorid und von Phenylhydrazin zu sprechen, sondern namentlich auch die Thatsache, dass durch Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor sowohl auf das Carbonylsalicylamid selbst, als auf das Chlorid Reduktionsprodukte nicht erhalten werden konnten, dass vielmehr ein vollständiger Zerfall statthatte zu Phenol, Kohlensäure und Ammoniak.

Den Thatsachen noch am besten entsprechend wäre diejenige Constitution, welche schon bei den Phenylhydrazinderivaten vorgezogen wurde, nämlich

$$C_6H_4<\begin{matrix}OCO\\C(NH)\end{matrix}>O.$$

womit auch die von *Liebermann*[1]) angenommene Constitution des Phtalimids in Übereinstimmung wäre.

---

[1]) Ber. XIX, 2283.